

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

Abstract

(11)Publication number : 2002-211935

(43)Date of publication of application : 31.07.2002

(51)Int.Cl.

C03B 8/02

C09K 11/00

C09K 11/08

(21)Application number : 2001-007183

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF  
ADVANCED INDUSTRIAL &  
TECHNOLOGY

(22)Date of filing : 16.01.2001

(72)Inventor : MURASE ~~CHIKAO~~ NORIO  
YAZAWA TETSUO

(54) ULTRAFINE PARTICLE-DISPERSED GLASS AND DISPLAY ELEMENT USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a phosphor having higher luminance than conventional rare earth ion phosphors and excellent in light resistance, time stability, etc.

SOLUTION: The ultrafine particle-dispersed glass is obtained by dispersing ultrafine semiconductor particles having  $\geq 3\%$  luminous efficiency in silicon dioxide-containing gas at  $\geq 10^{-9}$  mol/cm<sup>3</sup> concentration of particles.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection][Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3677538

[Date of registration] 20.05.2005

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection][Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(1)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-211935  
(P2002-211935A)

(43) 公開日 平成14年7月31日 (2002.7.31)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード* (参考)
C 0 3 B 8/02		C 0 3 B 8/02	B 4 G 0 1 4
C 0 9 K 11/00		C 0 9 K 11/00	D 4 H 0 0 1
11/08		11/08	B

審査請求 有 請求項の数 11 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2001-7183 (P2001-7183)	(71) 出願人	301021533 独立行政法人産業技術総合研究所 東京都千代田区霞が関 1-3-1
(22) 出願日	平成13年1月16日 (2001.1.16)	(72) 発明者	村瀬 至生 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 経済産業省産業技術総合研究所大阪工業技術研究所内
		(72) 発明者	矢澤 哲夫 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 経済産業省産業技術総合研究所大阪工業技術研究所内
		Fターム (参考)	4G014 AH01 4H001 CA01 CA02 CF02 XA16 XA30 XA34 XA48 XA52

(54) 【発明の名称】 超微粒子分散ガラス及びこれを用いた表示素子

(57) 【要約】

【課題】従来の希土類イオン蛍光体を凌ぐ高輝度を有し、しかも耐光性、経時安定性等に優れた蛍光体を提供する。

【解決手段】発光効率3%以上の半導体超微粒子を二酸化珪素を含むガラス中に粒子濃度  $10^{-9}$  モル/cm<sup>3</sup> 以上で分散させた超微粒子分散ガラス。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】発光効率3%以上の半導体超微粒子を二酸化珪素を含むガラス中に粒子濃度 $10^{-9}$ モル/ $\text{cm}^3$ 以上で分散させた超微粒子分散ガラス。

【請求項2】半導体超微粒子の粒径の分散の標準偏差が、平均粒径に対して20%以下である請求項1に記載の超微粒子分散ガラス。

【請求項3】半導体超微粒子が、水溶性のII-VI族半導体超微粒子である請求項1又は2に記載の超微粒子分散ガラス。

【請求項4】二酸化珪素を含むガラスがゾルゲル法によって作製されたものである請求項1～3のいずれかに記載の超微粒子分散ガラス。

【請求項5】二酸化珪素を含むガラスが逆ミセル法によって作製されたものである請求項1～4のいずれかに記載の超微粒子分散ガラス。

【請求項6】請求項1～5のいずれかに記載の超微粒子分散ガラスを蛍光体とする表示材料。

【請求項7】半導体超微粒子を含むガラス前駆体溶液を複数のノズルから基板に吹き付けて得られる請求項1～5のいずれかに記載の超微粒子分散ガラスを蛍光体とする表示素子。

【請求項8】隣接する蛍光体の発光ピーク波長が50nm以上離れていることを特徴とする請求項7に記載の表示素子。

【請求項9】請求項6～8のいずれかに記載の表示素子と、該表示素子に波長350～450nmのレーザー光を照射する光源を備えた表示装置。

【請求項10】更に、情報信号に合わせてレーザー光の進行方向を変換する素子とレーザー光の強度変調をする素子を備えた請求項9に記載の表示装置。

【請求項11】請求項6～8のいずれかに記載の表示素子、100～200nmの光を発生する放電管、及び該表示素子と該放電管との間に設けた100～200nmの光を波長350～450nmの光に変換する波長変換層を備えた表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体超微粒子分散ガラス及びこれを用いた表示素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】現在進行中の情報技術革命において、表示素子とその集合体であるディスプレイは機械と人間とを仲立ちする役目を果たす。この表示素子の高精細化に対する要求は止まるところを知らず、しかもできるだけ薄く、消費エネルギーが少ないことが要求されている。このためには、発光効率が高く、高輝度の蛍光体を開発することが重要である。

【0003】従来、表示素子を構成する蛍光体としては、主として希土類イオンを分散させた無機マトリックス

スが用いられてきた。これは、希土類イオンが有機色素に比べて光照射による劣化や経時劣化が少ないためである。しかしながら、希土類イオンの遷移は、禁制遷移の性格を持つものが多く、このため発光寿命は短くてもおよそ1ミリ秒の程度である。このため、励起光を照射してもそれを素早く必要な光に変換することができず、これが輝度上昇の大きな障害となっている。

【0004】一方、近年、特定の半導体超微粒子が高効率の発光を示すことが注目されている。この半導体超微粒子は、例えば、直径2nmから40nm程度のカドミウムテルライドからできており、量子サイズ効果により粒径によって発光色が変わり、粒子が小さいほど短波長の発光を示す。この半導体超微粒子の発光では、発光寿命はおおよそ10ナノ秒程度である。このため、励起光を素早く必要な光に変換し、再び光を吸収できるので、輝度を高くできる。

【0005】この様な半導体超微粒子の作製方法としては、水溶液法と有機金属法という2種類の方法が知られている。このうち、有機金属法では、発光効率が50%を超えるものが得られているが、得られた半導体超微粒子は、そのままでは水には溶けない。一方、水溶液法では、水溶性の半導体超微粒子が作製でき、1～20%の発光効率のものが知られている（ガオら、ジャーナルオブフィジカルケミストリー、ビー、102巻、8360ページ（1998））。しかしながら、水溶液法で得られた半導体超微粒子は、溶液中で界面活性剤により安定化されており、本質的に水に不溶性であるために、分散の濃度を上げることができない。無理に分散濃度を上げようとすると、沈殿を生じてしまう。一説によると、溶液中での濃度の最高値は $10^{-9}$ モル/ $\text{cm}^3$ 程度とされている。なお、ここでの発光効率の値は、吸収係数と発光効率が既知の色素分子との比較によって算出した値である。

【0006】ところで、蛍光体の濃度を $c$ （モル/ $\text{cm}^3$ ）、発光効率を $h$ （0から1の間の数値）、発光寿命を $\tau$ （秒）とすると、蛍光体の換算輝度 $B$ は、ある適当な条件下で、式： $B = c \eta / \tau$ で表すことが出来る。

【0007】この式によれば、発光寿命が短くなるほど、蛍光体は光の吸収と放射を短い時間で行うことになるために、輝度が上昇する。

【0008】この換算輝度 $B$ の値を計算してみると、現行の希土類イオンは、0.001程度である。一方、有機色素では、換算輝度 $B$ は300程度にもなるが、多数回の光照射により必ず分解されてしまう。このため、有機色素は、ディスプレイなどの表示素子としては不適切である。

【0009】また、上記した半導体超微粒子は、溶液中での換算輝度 $B$ は0.005程度であり、現行の希土類蛍光体よりも高い値である。しかしながら、溶液中の超微粒子は不安定であり、時間が経つと凝集し、しかも溶

液のままでは表示材料としての使用には不向きである。また、上記した様に溶液中での分散濃度を上げることもできない。

【0010】このため、半導体微粒子を固体マトリックス中に固定する方法が幾つか試みられており、例えば、ポリマーに固定する方法が知られている（バベンディー、アドバンスドマテリアル、12巻、1103ページ（2000））。しかしながら、マトリックスとして用いるポリマーは、耐光性、耐熱性が劣り、しかも水や酸素を少しずつ透過するので、固定化された超微粒子は少

10 ずつ劣化が進行するという問題点がある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の主な目的は、従来の希土類イオン蛍光体を凌ぐ高輝度を有し、しかも耐光性、経時安定性等に優れた蛍光体を提供することである。

【0012】本発明の他の目的は、このような蛍光体を用いて、優れた発光性能を有する表示素子を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記した如き課題に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、ゾルゲル法を利用してガラスを製造する際に、ゾル溶液中に水溶性の半導体超微粒子を添加してゾルゲル反応を行うことによって、無機ガラスをマトリックスとして、この中に半導体超微粒子を凝集することなく固定化することが可能となることを見出した。その場合、特に、いわゆる逆ミセル法を使用して疎水性の有機溶媒中に球状の水相を作製し、その中に水溶性の半導体超微粒子が存在する状態で当該水相中でゾルゲル反応を行わせることによって、高濃度で半導体微粒子が分散したガラスが得られることを見出した。そして、この様にして半導体超微粒子を分散させた無機ガラスは、優れた耐光性を有し、しかも経時変化の少ない優れた蛍光体となり、これを利用することによって、優れた性能を有する表示素子が得られることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

【0014】即ち、本発明は、以下の超微粒子分散ガラス、これを用いた表示素子、及び表示装置を提供するものである。

1. 発光効率3%以上の半導体超微粒子を二酸化珪素を含むガラス中に粒子濃度 $10^{-9}$ モル/cm<sup>3</sup>以上で分散させた超微粒子分散ガラス。

2. 半導体超微粒子の粒径の分散の標準偏差が、平均粒径に対して20%以下である上記項1に記載の超微粒子分散ガラス。

3. 半導体超微粒子が、水溶性のII-VI族半導体超微粒子である上記項1又は2に記載の超微粒子分散ガラス。

4. 二酸化珪素を含むガラスがゾルゲル法によって作製されたものである上記項1～3のいずれかに記載の超微粒子分散ガラス。

5. 二酸化珪素を含むガラスが逆ミセル法によって作製されたものである上記項1～4のいずれかに記載の超微粒子分散ガラス。

6. 上記項1～5のいずれかに記載の超微粒子分散ガラスを蛍光体とする表示材料。

7. 半導体超微粒子を含むガラス前駆体溶液を複数のノズルから基板に吹き付けて得られる上記項1～5のいずれかに記載の超微粒子分散ガラスを蛍光体とする表示素子。

8. 隣接する蛍光体の発光ピーク波長が50nm以上離れていることを特徴とする上記項7に記載の表示素子。

9. 上記項6～8のいずれかに記載の表示素子と、該表示素子に波長350～450nmのレーザー光を照射する光源を備えた表示装置。

10. 更に、情報信号に合わせてレーザー光の進行方向を変換する素子とレーザー光の強度変調をする素子を備えた上記項9に記載の表示装置。

11. 上記項6～8のいずれかに記載の表示素子、100～200nmの光を発生する放電管、及び該表示素子と該放電管との間に設けた100～200nmの光を波長350～450nmの光に変換する波長変換層を備えた表示装置。

20 【0015】

【発明の実施の形態】本発明では、ガラスマトリックス中に分散させる超微粒子として、半導体超微粒子を用いる。

【0016】このような半導体超微粒子を例示すると、直接遷移を示すII-VI族半導体の内で、可視領域で発光するもの、例えば、硫化カドミウム、セレン化亜鉛、セレン化カドミウム、テルル化亜鉛、テルル化カドミウム等が挙げられる。

【0017】本発明では、これらの半導体超微粒子の内で、水溶性であり、かつ発光効率が3%以上のものを用いることが好ましい。発光効率が3%未満であると、一定の輝度を得るために必要な励起光の強度が極端に大きくなるため、実用には不適切である。水溶性であることで、ゾルゲル法によるガラス作製の際に、適当な条件下では、凝集せずにガラス中に分散させることができる。

【0018】この水溶性半導体超微粒子は、例えば、ガオら、ジャーナル オブ フィジカル ケミストリー、ビー、102巻、8360ページ（1998）に記載されている水溶液法によって作製できる。この方法では、例えば、pHを11.4に調整した過塩素酸カドミウム水溶液に界面活性剤としてチオグリコリック酸を加え、不活性雰囲気下でテルル化水素ガスまたはテルル化水素ナトリウムを導入し、その後、還流することで、カドミウムテルライド超微粒子を作製することができる。

【0019】この方法で作製した超微粒子は水溶性であり、発光色は粒径によって決まり、粒径が小さいほど短波長の発光を示す。通常、粒径は、2～40nm程度の

範囲にあることが好ましい。粒径は還流時間によって制御することができる。単色の発光を得るためには、還流時間を一定に制御し、超微粒子の粒径分布の分散の標準偏差が、粒径の平均値に対して20%以下となるようにすればよい。粒径分布の分散の標準偏差が20%を超えると、各種の発光が混ざり合ってしまう、表示材料で求められる色調を得難くなるので、好ましくない。

【0020】また、国際公開WO 00/17655号、WO 00/17656号等に記載されている方法によっても、水溶性半導体超微粒子を製造することができる。この方法について以下に簡単に説明する。

【0021】この方法では、まず始めに、有機金属法によって超微粒子を作製する。即ち、有機リン化合物（具体的には、トリオクチルリン酸、トリオクチルリン酸オキサイドなどのアルキル基とリンが直接化学結合している物質）に有機金属化合物（ジメチルカドミウムなどアルキル基と金属が直接化学結合している物質）を300℃程度の高温下で注入して半導体超微粒子を得る。このあと、必要に応じて、さらに表面を別の半導体で覆う。その次に、チオールなどの疎水性の基とカルボキシル基などの親水性の基の両方を持った分子を表面に結合させることによって水溶性の超微粒子を作製することができる。

【0022】本発明では、ゾルゲル法によって二酸化珪素を含むガラスを製造する際に、ゾル溶液中に上記した水溶性半導体超微粒子を添加することによって、該ガラスをマトリックスとして、半導体超微粒子を固定化することができる。

【0023】この場合、ゾルゲル法による二酸化珪素を含むガラスの製造方法としては、例えば「ゾルゲル法の科学」（作花著、アグネ承風社、1988年）に記載されているような公知の条件を採用できる。即ち、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン等の珪素のアルコキシド化合物、エタノール、メタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール化合物および水をモル比で例えば1対1～20対1～20程度の範囲の割合で含み、更に、塩酸、硝酸、アンモニア等を少量触媒として含むゾル溶液を用いて、室温～100℃程度で1～200時間程度の時間をかけて加水分解、縮重合反応を生じさせ、さらに200～800℃程度の高温で5～200時間程度焼結することによって、無機ガラスを製造することができる。

【0024】この際、上記したゾル溶液に、上記した水溶性半導体超微粒子を添加し、更に、該半導体超微粒子の分散性を向上させるために、界面活性剤を添加して、室温～100℃程度で反応を行うことによって、無機ガラス中に半導体超微粒子を固定化することができる。界面活性剤としては、チオグリセロール、チオグリコリク酸、メルカプトエチルアミン等のチオール基と親水性基の両方を有する界面活性剤を用いることが好ましい。

界面活性剤の添加量は、超微粒子のモル数の50～500倍程度とすることが好ましく、70～200倍程度とすることがより好ましく、100倍程度とすることが特に好ましい。また、半導体超微粒子の添加量は、形成されるガラス中に粒子濃度として $10^{-9}$ モル/ $\text{cm}^3$ 程度以上となる量とすることが高い輝度を得るために好ましい。

【0025】上記した溶液には、更に、ガラスの結晶性を上げたり所望の物質の分散性を上げるために、他のアルコキシド、例えばチタンテトライソプロポキシドやアルミニウムイソプロポキシドを加えることができる。

【0026】その後、必要に応じて、200～800℃程度で5～200時間程度焼結することによって、ガラス質が向上し、石英ガラスに類似したガラスを得ることができる。

【0027】また、ゾルゲル法によってガラスを作製する際に、半導体超微粒子の凝集を防ぎながら、できるだけ高濃度で半導体超微粒子をガラス中に導入するためには、いわゆる逆ミセルの方法を採用することが好ましい。

【0028】逆ミセル法について、図1を参照して説明する。この方法は、図1aに示すように、イソオクタンなどの疎水性の有機溶媒中に、水、アルコール等を含有する直径5～100nm程度の球状の水相を多数作製し、この球状の水相中でゾルゲル反応を行わせてガラス化する方法である。この際、図1bに示すように、水溶性超微粒子を添加することによって、該超微粒子は水相に移動し、この状態でガラス化するので、該超微粒子はガラス球側に分配される。その後、洗浄、蒸発、乾固等の方法で疎水性の有機溶媒を取り除くことによって、図1cに示すように、高濃度で超微粒子が分散したガラスが得られる。この方法では、通常のゾルゲル法と比べて界面活性剤の量を少なくすることが出来るので、良質のガラスを作製することができる。その後、図1dに示すように、超微粒子が分散したガラス球を、200～800℃程度で5～200時間程度熱処理することによって、ガラスの質を向上させることができ、均一なガラスが得られる。

【0029】逆ミセル法の一例について、より具体的に説明すると、例えば、イソオクタン、ヘプタン、シクロヘキサン等の炭化水素からなる疎水性溶媒、アエロゾルOT、オクチルフェノキシポリエトキシエタノール（商標名トリトンX-100、ロームアンド ハース社製）等の炭素数4以上の長鎖の炭化水素基を含む界面活性剤、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン等の珪素のアルコキシド化合物、エタノール、メタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール、水、触媒の塩酸、硝酸、アンモニア等を含む溶液に上記した水溶性超微粒子を加えて激しく攪拌後、水相内でゾルゲル反応を生じさせることで、半導体超微粒子を含むガラス球を作製する

方法である。このとき、例えばアルコキシド化合物の水に対するモル比は0.25～4程度の範囲、水に対する界面活性剤のモル比は6～18程度の範囲に設定すると好都合である。使用する界面活性剤の量、水の量等を適宜調整することで、5～100nm程度の球状の水相を形成することができる。

【0030】また、水溶性超微粒子の添加量は、溶液中に形成される微小な球状の水相の数に対して、添加する超微粒子の数が0.7倍～1.3倍程度、好ましくは0.9倍～1.1倍程度、より好ましくは同数となるようにすればよい。溶液中の水相の数は、電子顕微鏡によって観察した水相の直径と合成時の水の添加量から見積もることが出来る。水溶性超微粒子の数をこの範囲とすることによって、1つの水相に対して、ほぼ1個の超微粒子を導入することが可能となり、得られるガラスは、 $10^{-9}$ モル/ $\text{cm}^3$ 程度以上の高濃度で超微粒子を含むものとなる。

【0031】上記したゾルゲル法又は逆ミセル法では、加熱処理温度を200℃以下にすれば形成されるガラスが多孔質になるので、後から各種の気体や液体に晒すことで、微粒子の表面を修飾できる。また、溶液の状態からディップコートやスピンコートにより、所望の基板上に容易にガラス薄膜を形成できるという利点もある。

【0032】このようにして形成されるマトリックスは、基本的にガラスの性質を示すものであり、機械的、熱的、化学的に丈夫であるという利点がある。

【0033】上記した方法で得られる超微粒子分散ガラスは、超微粒子の発光効率を3%、超微粒子のガラス中の濃度を $10^{-9}$ モル/ $\text{cm}^3$ 、発光寿命を10ナノ秒とすると、先に従来技術で説明した換算輝度Bは0.003となる。これは、従来の蛍光体の換算輝度Bが0.001の程度であることと比べると、3倍程度高い輝度であり、表示素子用の蛍光体として好適なものである。超微粒子の濃度をさらに上げることで、輝度をさらに高めることも可能である。

【0034】また、このような超微粒子分散ガラスは、外部雰囲気から遮断されているために耐光性が高く、更に、経時安定性も良好である。

【0035】本発明の超微粒子分散ガラスを表示素子として用いる方法としては、例えば、波長350～450nm程度のレーザー光を用いる方法がある。本発明で用いる半導体超微粒子は、この波長領域の光を効率良く吸収して可視光に変換することができる。

【0036】さらに、表示素子の集合体であるディスプレイを作製するためには、レーザーからの光を空間的に走査して当該ガラスの所望の微小領域に情報信号に合わせて照射する方法を用いることができる。このとき、ガルバノミラー等の光進行方向変更素子を用いてレーザー光の進行方向を変換するのが有利である。さらに、レーザー光を情報信号に合わせて強度変調するためには、半

導体レーザー等に強度変調素子を取り付けて注入電流を直接、制御すればよい。その他に、光路変更のためには、音響光学効果を利用した装置（いわゆるAOモジュレーター）、ホログラフィック素子さらには光ファイバーを用いることも可能である。

【0037】また、その他の方法として、現行のプラズマディスプレイの放電管による波長100～200nm程度の励起光をそのまま用いる方法がある。但し、この光をそのまま本発明の超微粒子分散ガラスに照射することはできない。なぜなら、この波長領域では、ガラス自体が強い吸収を示すので、超微粒子が有効に光を吸収できないからである。このため、プラズマ放電光を用いる場合には、超微粒子分散ガラス層と放電管の間に、100～200nmの光を波長350～450nmの紫色から紫外の光に変換する層を設ければよい。このような変換層の材料としては、ジャーナル オブ アプライドフィジクス、51巻、1866ページ（1980）に示されたように硫化亜鉛があげられる。このような構成の表示装置とすることによって、現行の装置の大きな改良をせずに輝度の高いディスプレイが実現できる。

【0038】本発明の超微粒子分散ガラスを表示素子として用いてディスプレイを作製するには、個々の表示素子を微細にし、しかも青、緑、赤の光を出す必要がある。このようなディスプレイを作製するためには、インクジェットプリンタと類似の方式を用いて、当該ガラスの前駆体溶液をノズルから基板に吹き付ける方法が有利である。すなわち、直径1mm以下の内径を持つ複数のノズルから半導体超微粒子を含むガラスの前駆体溶液を基板に吹き付け、必要に応じて熱処理をすることで微小なガラスからなる表示素子を基板上に整列させて多数、作製することができる。この場合、ノズルの内径が1mmを超えると、1個のノズルから作製される表示素子が大きくなりすぎて、高精度表示には不向きである。基板としては、例えばガラスなどを用いることができる。

【0039】ディスプレイとしての視認性を上げるためには、隣同士の表示素子の色が違う必要がある。これを実現するには、隣接する表示素子の発光ピーク波長が可視域で50nm程度以上離れるように作製することが適当である。

【0040】ここで用いるガラスの前駆体溶液とは、上述したゾルゲル法又は逆ミセル法によって超微粒子分散ガラスを作製する際に用いる溶液の内で、ノズルから吹き付けることが可能な状態の溶液であればよい。従って、ゾルゲル法によって超微粒子分散ガラスを作製する場合には、ゾルゲル反応が進行し過ぎて高粘度となった溶液は用いることができない。逆ミセル法で作製する場合には、水相のガラス化がかなり進んでいても、疎水性溶媒が除去されていなければ用いることができる。

【0041】このようなガラス前駆体溶液を基板に吹き付けた後、ゾルゲル反応の進行が不十分な溶液の場合に

は、更に、反応を進行させれば良い。その後、必要に応じて、200～800℃程度で5～200時間程度熱処理をすることによって、ガラス前駆体が十分にガラス化されて、良好な表示素子が得られる。

【0042】上記した方法で得られる超微粒子分散ガラスは、ゾルゲル反応の残留物が残存する場合や、熔融法で作製した石英ガラスに比べると欠陥部が存在する場合がある。この様な場合には、例えば、超微粒子分散ガラスの表面に、スパッタ法により窒化ケイ素の薄膜層を厚さ50nm程度以上形成して耐久性を上げることも可能である。

【0043】

【発明の効果】本発明の超微粒子分散ガラスは、輝度の高い発光を示し、且つ優れた耐光性を有し、しかも経時変化の少ない優れた蛍光体である。

【0044】該超微粒子分散ガラスは、光路変更装置と光強度変調装置を備えた適当な波長のレーザーを用いることで、表示素子として有効に用いることができる。また、従来から用いられているプラズマディスプレイの放電管を用いる場合にも、波長変換層を設けることで、表示素子として使用できるので、従来のプラズマディスプレイを大きく改造することなく、輝度の高いディスプレイを得ることができる。

【0045】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

【0046】実施例1

ガオら、ジャーナル オブ フィジカル ケミストリー、102巻、8360ページ(1998)による方法に従って、以下の方法でII-VI族半導体であるカドミウムテルライド超微粒子を作製した。

【0047】すなわち、アルゴンガス雰囲気下、界面活性剤のチオグリコリック酸( $\text{HOOCCH}_2\text{SH}$ )存在下でpH11.4に調整した過塩素酸カドミウム水溶液を激しく攪拌しながら、 $\text{NaHTe}$ 溶液を加えた。このとき、カドミウム、テルル、チオグリコリック酸のモル比は、最適値とされる1:0.47:2.43に設定し、反応の始まる前の水溶液の量は60 $\text{cm}^3$ とした。これにより、カドミウムテルライドのクラスターが生成し、この水溶液を大気雰囲気中で還流することで粒成長させた。

【0048】この方法で作製した超微粒子は水溶性であり、粒径は還流時間で決まり、粒径が大きくなるほどいわゆる量子サイズ効果により発光色は長波長側へシフトする。

【0049】還流時間が60分間の場合に、粒径は20nm程度、粒径の分布の標準偏差は3nmであり、平均粒径に対する粒度分布の幅は15%であった。

【0050】得られた超微粒子は、紫外光照射により赤の発色を示した。このとき、カドミウムテルライド超微

粒子の濃度は、約 $10^{-9}$ モル/ $\text{cm}^3$ であり、発光効率 は約5%であった。

【0051】このようにして作製した超微粒子について、以下の方法でゾルゲル法によりガラス中にドープした。

【0052】すなわち、テトラエトキシシラン( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、TEOS)、エタノール、水をそれぞれ25g(0.11mol)、37.6g(0.65mol)、23.5g(1.31mol)混合し、これに触媒として0.3gの塩酸を加えてゾル溶液を得た。

【0053】このゾル溶液に、上記したカドミウムテルライド超微粒子の水溶液3 $\text{cm}^3$ と、界面活性剤のチオグリコリック酸0.01gを新たに加えて攪拌し、シャーレに流し込んで3日間室温で放置して反応を進行させ、さらに150℃で1日間、続けて500℃で1日間、ゾルゲル反応を行わせて、カドミウムテルライド超微粒子を分散したガラスを作製した。このとき、ガラスの割れを防ぐために、昇温速度は0.5℃/分とした。

【0054】得られたガラス中の超微粒子の濃度は、約 $10^{-9}$ モル/ $\text{cm}^3$ であった。

【0055】実施例2

実施例1で得たカドミウムテルライド溶液を用いて、山内らの報告(コロイドアンド サーフェス、37巻、71ページから80ページ(1989年))に基づいて、逆ミセル法によって二酸化珪素を主成分とするガラス中にカドミウムテルライド超微粒子を分散させた。

【0056】すなわち、陰イオン性界面活性剤(ナトリウム エチルヘキシルオキシカルボニルエタン硫酸化物、通称名アエロゾルOT、以後AOTと略記)を有機溶媒であるイソオクタンに溶解し、アンモニア水を加えた。この溶液に、さらに実施例1で得たカドミウムテルライド溶液10 $\text{cm}^3$ を加えて超音波による振動を与えて、乳濁液を生成した。この乳濁液に2回蒸留したテトラエトキシシランを加えた。水のAOTに対するモル比を10、テトラエトキシシランの水に対するモル比を0.25とし、アンモニアを2.9モル/リットルとなるように加えることで100 $\text{cm}^3$ のイソオクタン中にドロップ状に浮かぶ微小な水相の直径を100ナノメートルの程度にできた。この水相のイソオクタン中での濃度は約 $10^{-10}$ モル/ $\text{cm}^3$ であり、カドミウムテルライドナノ結晶は水溶性であるために水相に分配されている。この段階の溶液は、まだゾルゲル反応が始まったばかりであり、いわばガラス前駆体溶液である。

【0057】上記のガラス前駆体溶液をさらに室温で1日、攪拌した。これにより、水相で加水分解と縮合重合反応が進行し、カドミウムテルライドを分散したシリカ(二酸化珪素)を主成分とするガラス球が得られた。

【0058】導入するカドミウムテルライド超微粒子の数をドロップ状に浮かぶ水相の数と同等にすることで、

1つの水相に平均して1個だけ超微粒子を導入することができた。このようにした後、疎水性の有機溶媒を取り除き洗浄してガラス相を取り出すことで、凝集を防ぎながら、超微粒子を $10^{-9}$ モル/ $\text{cm}^3$ 程度の濃度で分散させることができた。

【0059】さらに、窒素雰囲気下 $200^\circ\text{C}$ で100時間加熱処理した。これにより、ガラスの質が向上し、また均一とすることができた。

#### 【0060】実施例3

以下に、高輝度高精彩のディスプレイを作製した例を示す。

【0061】まず、図2に示すように、赤色発光を示す超微粒子を含むガラス前駆体溶液、緑色発光を示す超微粒子を含むガラス前駆体溶液、及び青色発光を示す超微粒子を含むガラス前駆体溶液の3種類のガラス前駆体溶液を注射器の先のような形をした金属製のノズルの後ろに取り付けた溶液溜に入れた。

【0062】赤色発光を示す超微粒子を含むガラス前駆体溶液としては、実施例2において、テトラエトキシシランを含む乳濁液にカドミウムテルライド溶液を加えて20時間攪拌した状態の溶液を用いた。

【0063】緑色発光を示す超微粒子を含むガラス前駆体溶液としては、実施例1に記載したカドミウムテルライド溶液の製造方法において、還流時間を10分程度に短縮することによって得た粒径3nm程度のカドミウムテルライドを含む溶液を用いる以外は、上記した赤色発光を示す超微粒子を含むガラス前駆体溶液の製造方法と同様にして得たガラス前駆体溶液を用いた。これは緑色発光を示した。

【0064】青色発光を示す超微粒子を含むガラス前駆体溶液としては、カドミウムテルライドの代わりに亜鉛化セレンナイドを用いて、同様の方法で作製したものを用いた。この亜鉛化セレンナイド超微粒子は、前記の発明の実施の形態の項で述べた文献の方法と類似の方法で作製できた。但し、界面活性剤としてはチオグリコリック酸では不都合で、チオグリセロールが適当であった。また、作製の際の還流時間は20時間程度必要であった。

【0065】次いで、図2に示す装置のノズルを3本同時に加熱することで、3本のノズルの先端から細かい水滴を噴出させた。この水滴は、近くに配置した良く洗浄したガラス基板上に到達した。

【0066】この後、不活性雰囲気下で $200^\circ\text{C}$ で10

0時間熱処理をすることでガラス基板上に付着したガラスの質を上げ、均一な超微粒子分散を実現した。

【0067】基板がガラスであるために、本発明のガラスは良く密着した。このとき、使用したノズルの内径は0.5ミリメートルであった。

【0068】このようにして作製した多数の超微粒子分散ガラスからなる基板に、市販の波長355ナノメートルのパルスレーザー（コヒーレント社、コンパス アヴィア335-1500）を用いて、レーザー光を空間的に走査して、ディスプレイ上の表示素子1個1個に照射した。その際、図3に示すように、2つのガルバノミラーを用いて、レーザー光の進行方向を変換した。

【0069】このレーザーのパルス周波数を空間走査と同期させることで、洩れ光をなくし、隣の素子と同時に発光することを避けることができた。

【0070】光源の大きさを極端に小さくする目的を達成するためには、日亜化学工業の紫色発光の窒化物半導体レーザーを用いることも可能であった。この際には、レーザーに注入する電流を加減することで容易にレーザー光の強度変調が可能であった。

#### 【0071】実施例4

実施例3と同様にして作製した多数の超微粒子分散ガラスからなる基板について、既存のプラズマディスプレイの放電管を利用して、図4に示す構造のディスプレイ装置を作製した。

【0072】このディスプレイ装置は、プラズマ放電管とガラス蛍光体の中間に波長変換層として硫化亜鉛層（厚さ100ナノメートル）をスパッタリング法によって形成したものである。

【0073】このディスプレイ装置によれば、キセノンガスの放電により放射された波長147nmの光が、約350nmの波長に変換され、超微粒子からの発光を得ることができた。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】逆ミセル法の概要を示す説明図。

【図2】実施例3におけるディスプレイの作製方法を模式的に示す図面。

【図3】実施例3における発光方法を模式的に示す図面。

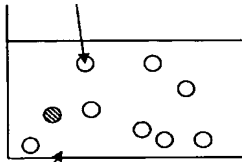
【図4】実施例4のプラズマ放電管を利用したディスプレイ装置を模式的に示す図面。



【図1】

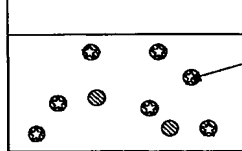
## a. ナノサイズのガラス球の作製

水、テトラメキシシランとアルコール  
(ゾルゲル法によるガラス作製)



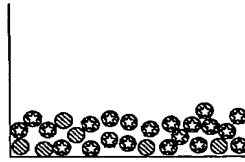
イソオクタン(疎水性)

## b. 水溶性超微粒子の導入



超微粒子  
(水溶性)

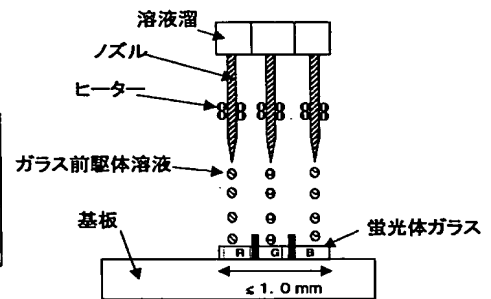
## c. 蒸発、乾固



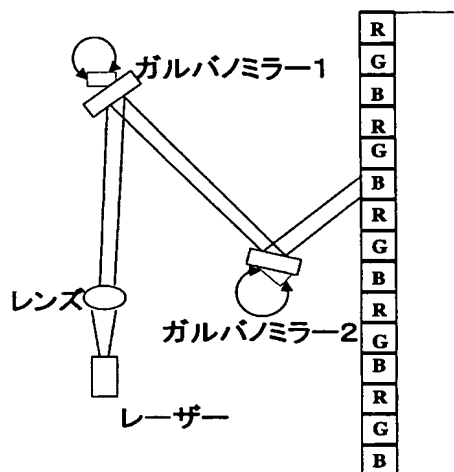
## d. 焼結



【図2】



【図3】



【図4】

